

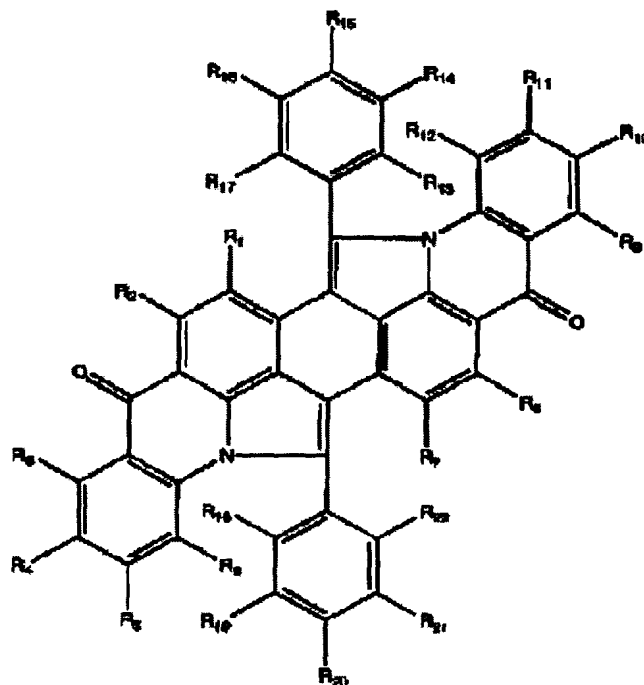
## ORGANIC EL ELEMENT

**Patent number:** JP2000306678  
**Publication date:** 2000-11-02  
**Inventor:** TAKAHASHI HISAMITSU; IIZUMI YASUHIRO  
**Applicant:** FUTABA DENSHI KOGYO KK  
**Classification:**  
**- international:** C09K11/06; H01L51/50; H05B33/14; H05B33/22;  
C09K11/06; H01L51/50; H05B33/14; H05B33/22;  
(IPC1-7): H05B33/22; C09K11/06; H05B33/14  
**- european:**  
**Application number:** JP19990113845 19990421  
**Priority number(s):** JP19990113845 19990421

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP2000306678

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an EL element that can provide light emission with high luminance and high efficiency without generating inconvenience such as aggregation by hydrogen coupling even in doping into an organic layer, by containing a specific compound in an organic layer composed of laminated compound between a pair of electrodes whose at least one is transparent.  
**SOLUTION:** This is a compound represented by a formula. In the formula, R1-R22 are respectively a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxide group, a mercapto group, a cyano group, an amino group, a nitro group, and substituted or non-substituted alkyl group, alkoxy group, alkylthio group, N-monoalkylamino group, N, N-dialkylamino group, aryl group, aryloxy group, arylthio group, and heterocyclic group. In addition, adjacent substituted groups may be coupled to form substituted or non-substituted aromatic ring or complex ring. Preferably, this EL element has an electron transportation layer between a negative electrode and a luminescent layer.



(19) 日本国特許庁 (J P)

# 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-306678

(P 2 0 0 0 - 3 0 6 6 7 8 A)

(43) 公開日 平成12年11月2日(2000.11.2)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
H05B 33/22		H05B 33/22	D 3K007
C09K 11/06	650	C09K 11/06	650
H05B 33/14		H05B 33/14	B

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-113845  
(22) 出願日 平成11年4月21日(1999.4.21)

(71) 出願人 000201814  
双葉電子工業株式会社  
千葉県茂原市大芝629  
(72) 発明者 高橋 尚光  
千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式  
会社内  
(72) 発明者 飯泉 安広  
千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式  
会社内  
(74) 代理人 100067323  
弁理士 西村 教光 (外 1 名)  
Fターム(参考) 3K007 AB00 AB02 AB03 CA01 CB01  
DA00 DB03 EB00 FA01

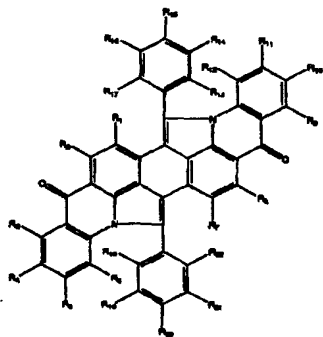
(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】 有機層にドーブしても水素結合による凝集等の不都合を起こすことなく、高輝度・高効率な発光を得る。

【解決手段】 少なくとも一方が透明である一対の電極間に有機化合物からなる有機層が積層された有機EL素子において、有機層は下記化学式(化1)で示される化合物を含有する。

【化1】



ゲン原子、水酸基、メルカプト基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアルキルチオ基、置換もしくは無置換のN-モノアルキルアミノ基、置換もしくは無置換のN,N-ジアルキルアミノ基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換もしくは無置換のアリールチオ基、置換もしくは無置換の複素環基を示す。ただし、さらに隣接した置換基同士で結合して置換もしくは無置換の芳香族環または置換もしくは無置換の複素環を形成してもよい。)

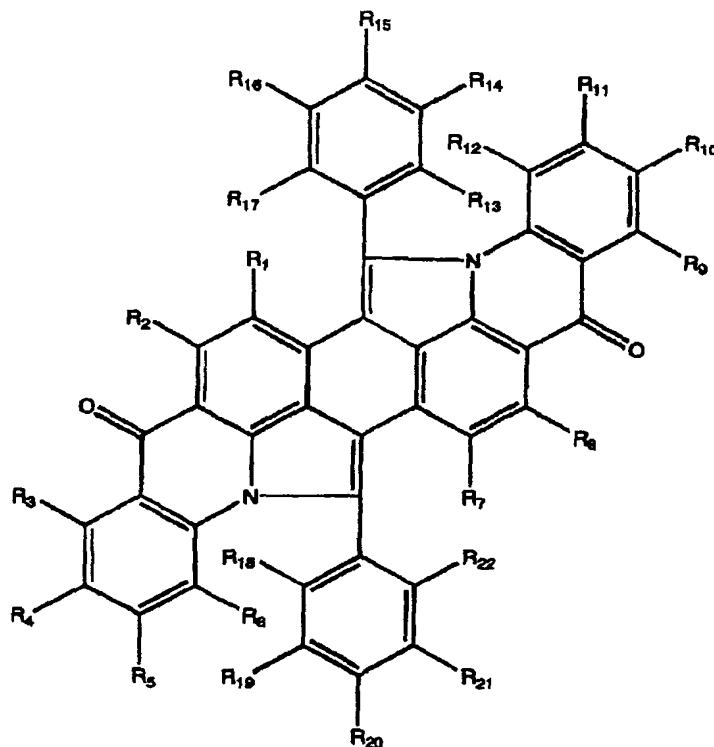
(式中、R<sub>1</sub> ~ R<sub>11</sub> はそれぞれ独立に、水素原子、ハロ

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも一方が透明である一対の電極間に有機化合物からなる有機層が積層された有機 EL 素子において、

下記化学式（化 1）で示される化合物を前記有機層に含有することを特徴とする有機 EL 素子。

【化 1】



（式中、 $R_1 \sim R_{22}$  はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアルキルチオ基、置換もしくは無置換の N-モノアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の N, N-ジアルキルアミノ基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換もしくは無置換のアリールチオ基、置換もしくは無置換の複素環基を示す。ただし、さらに隣接した置換基同士で結合して置換もしくは無置換の芳香族環または置換もしくは無置換の複素環を形成してもよい。）

【請求項 2】 前記一対の電極のうちの陰極と前記有機層の発光層との間に有機化合物からなる電子輸送層が配されたことを特徴とする有機 EL 素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、少なくとも一方が透明である一対の電極間に有機化合物からなる有機層が積層された有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機 EL 素子という）に関する。

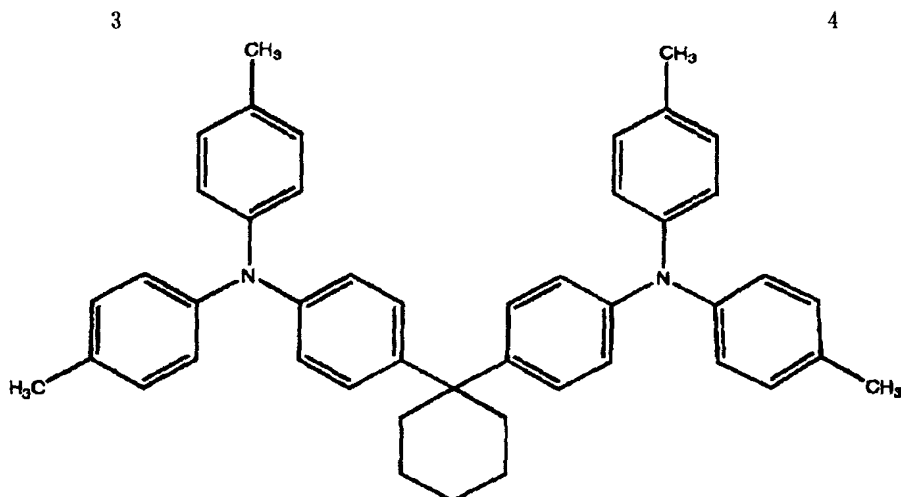
## 【0002】

【従来の技術】 有機 EL 素子は、蛍光性有機化合物を含む薄膜を陰極と陽極の間に挟んだ構造を有し、前記薄膜に電子およびホール（正孔）を注入して再結合させることにより励起子（エキシトン）を生成させ、この励起子が失活する際の光の放出（蛍光・燐光）を利用して表示を行う表示素子である。

【0003】 図 5 は前記有機 EL 素子の基本構成を示す図である。この有機 EL 素子 21 は、基板 22 上の陽極（アノード）23 に ITO（Indium Tin Oxide）を使用し、ホール輸送層 24 に下記化学式（化 2）の構造式で示す Diamine を使用し、有機発光層 25 に下記化学式（化 3）の構造式で示すトリス（8-キノリノラト）アルミニウム(III) (Alq<sub>3</sub>) を使用し、陰極（カソード）26 にマグネシウムと銀の合金を使用している。有機の各層の厚みは 50 nm 程度である。各層の成膜は真空蒸着で行っている。この有機 EL 素子 21 に直流 10 V を加えると 1000 cd/m<sup>2</sup> 程度の緑色の発光が得られる。この発光は ITO の陽極 23 側から取り出す。

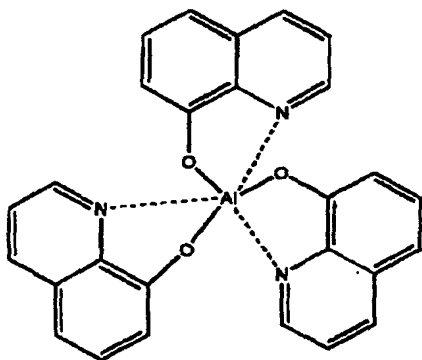
## 【0004】

【化 2】



【0 0 0 5】

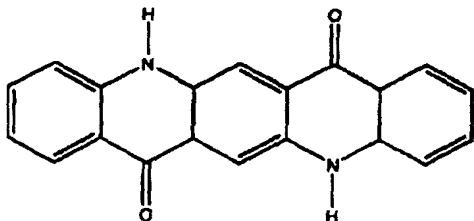
【化3】



【0006】下記化学式（化4）は車の塗装材料として有名な高級赤色顔料であるキナクリドンの構造式を示している。このキナクリドンに有機EL素子の発光層のA1qに1mol%以下でドーピングすることにより、高効率19lm/W、高輝度10万cd/m<sup>2</sup>が得られたとの報告もなされている。

【0007】

【化4】



【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、キナクリドンをドーブした有機EL素子は、ドーブしない場合に比べて寿命が悪化するという問題があり、色純度や耐久性の点において改善すべき所があった。これは、キナクリドン分子のイミノ基とカルボニル基が他のキナクリドン分子と水素結合することで有機EL素子の動作中に膜の凝集を起こしやすいからであり、またキナクリドン分子が上記の理由で多量体を形成して発光しなくなるからであると考えられる。

【０００９】そこで、本発明は、上記問題点に鑑みてな 50

されたものであり、有機層にドーブしても水素結合による凝集等の不都合を起こすことなく、高輝度・高効率な発光が得られる有機EL素子を提供することを目的としている。

**[0 0 1 0]**

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、請求項1の発明は、少なくとも一方が透明である一対の電極間に有機化合物からなる有機層が積層された有機EL素子において、前記化学式(化1)で示される化合物を前記有機層に含有することを特徴とする。

【0011】請求項2の発明は、請求項1の有機EL素子において、前記一対の電極のうちの陰極と前記有機層の発光層との間に有機化合物からなる電子輸送層が配されたことを特徴とする。

【0 0 1 2】

【発明の実施の形態】図1は本発明による有機EL素子の構造を示す図である。

【0013】図1に示すように、有機EL素子1A

(1)は、絶縁性および透光性を有するガラス等の基板2の上に陽極3としてのITOが成膜されている。陽極3の上には有機層4が成膜されている。

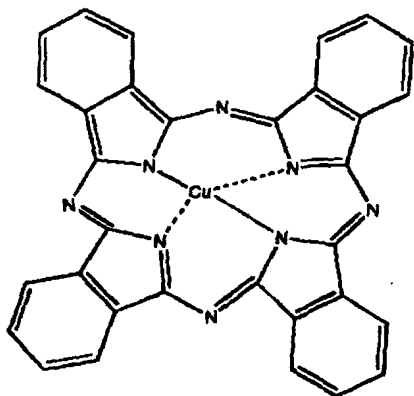
【0014】有機層4は、陽極3の上に成膜されるホール注入層4a、ホール注入層4aの上に成膜されるホール輸送層4b、ホール輸送層4bの上に成膜される発光層4c、発光層4cの上に成膜される電子輸送層4dから構成される。

40 【0015】ホール注入層4aは、下記化学式(化5)の構造式で示すCuPc(銅フタロシアニン)からなり、陽極3の上に成膜される。

【0016】

【化5】

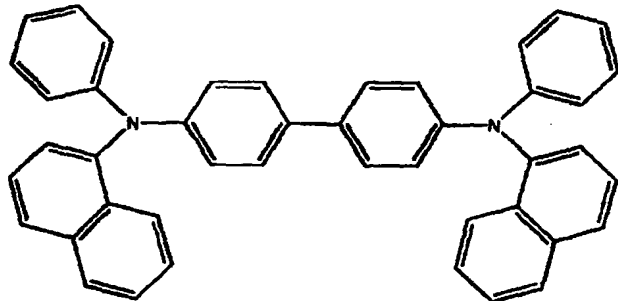
5



【0017】ホール輸送層4bは、下記化学式(化6)の構造式で示す $\alpha$ -NPD(N, N'-ビス-(1-ナフチル)-N, N'-ジフェニルベンジジン)からなり、ホール注入層4aの上に成膜される。

【0018】

【化6】



【0019】発光層4cは、前記化学式(化3)の構造式で示すホスト材料のA1q;に前記化1で示す化合物(ドーパント)が添加されたものであり、正孔輸送層4bの上に成膜される。ホスト材料のA1q;は、図2に示すようにフォトルミネッセンスのピークが523nmにある。

【0020】ここで、前記化1のR<sub>1</sub>~R<sub>2</sub>;は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアルキルチオ基、置換もしくは無置換のN-モノアルキルアミノ基、置換もしくは無置換のN, N-ジアルキルアミノ基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換もしくは無置換のアリールチオ基、置換もしくは無置換の複素環基を示す。ただし、さらに隣接した置換基同士で結合して置換もしくは無置換の芳香族環または置換もしくは無置換の複素環を形成してもよい。

【0021】電子輸送層4dは、前記化学式(化3)の構造式で示すA1q;からなり、発光層4cの上に成膜される。

【0022】有機層4(電子輸送層4d)の上には、電子注入層5としてのLiFが成膜されている。電子注入層5の上には、陰極(カソード)6としての金属薄膜が

6

らなるA1が成膜されている。

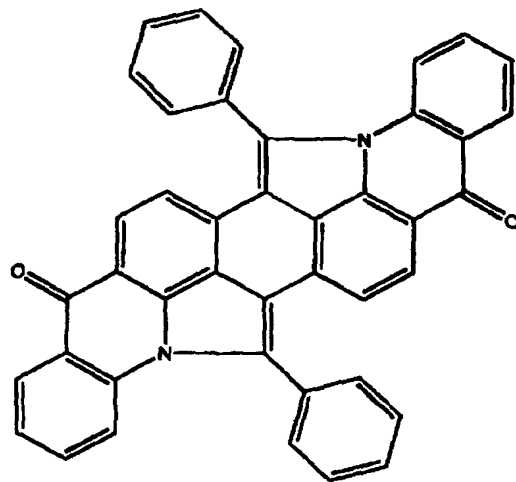
【0023】次に、図3は本発明による有機EL素子の他の構造を示す図である。なお、図3において図1と同一の構成要素には同一番号を付し、その説明を省略している。

【0024】図3に示す有機EL素子1B(1)は、有機層4の積層構造が異なる他は図1の有機EL素子1Aと同一である。すなわち、有機EL素子1Bの有機層4は、陽極3の上に成膜される前記化学式(化1)の化合物からなるホール注入層4a、ホール注入層4aの上に成膜される $\alpha$ -NPDからなるホール輸送層4b、ホール輸送層4bの上に成膜されるA1q;からなる発光層4cによって構成される。

【0025】次に、前記化学式(化1)の具体的な化合物の構造式(化7、化9~化17)を示す。また、これら化合物を代表して、化合物(化7)の合成方法について説明する。なお、図3は以下に説明する化合物(化7)の合成方法における反応式を示している。

【0026】

20 【化7】

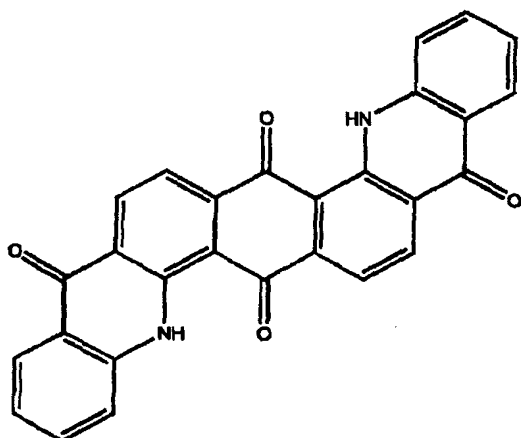


30

【0027】前記化7を合成する場合には、フラスコにインダンスロンバイオレットBNと称されている下記化学式(化8)に示す構造式からなる材料をジメチルスルフォキシドと共に入れ、攪拌溶解させる。

【0028】

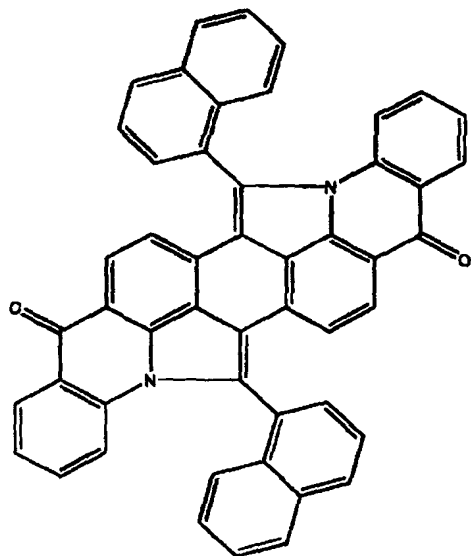
40 【化8】



【0029】次に、この溶液にナトリウムメトキシド (NaOMe) を加え、室温で30分間攪拌する。続いて、この混合溶液に塩化ベンジルを加えて80℃で1時間混合攪拌を行う。反応終了後、溶液を氷水の中に投入し、この水溶液中から反応生成物をトルエンで抽出する。さらに、エバポレーターによりトルエンを除去、真空乾燥し固形物を得る。この固形物をトルエンで再溶解し、シリカゲルクロマトグラフィーで分離・精製して目的の化合物(化7)が得られる。得られた化合物(化7)の同定は、フーリエ変換赤外分光光度計(IR)や核磁気共鳴分光法( $^1\text{H-NMR}$ )および質量分析により行った。

【0030】

【化9】

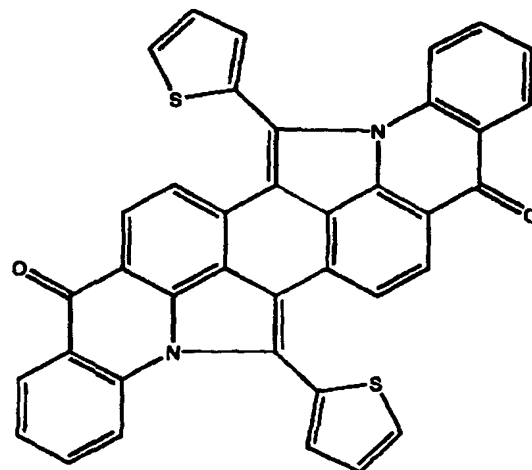


【0031】

【化10】

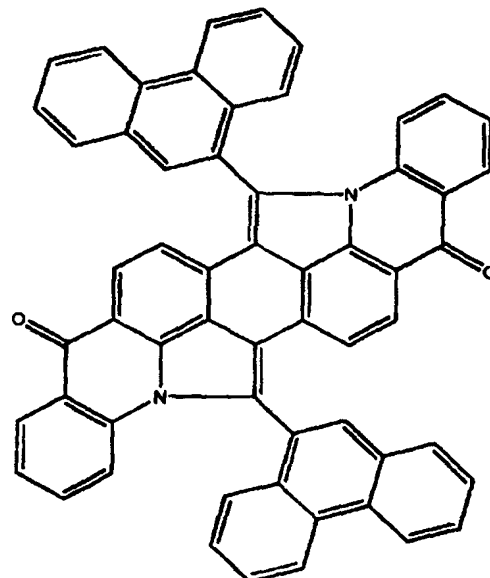
【0032】

【化11】



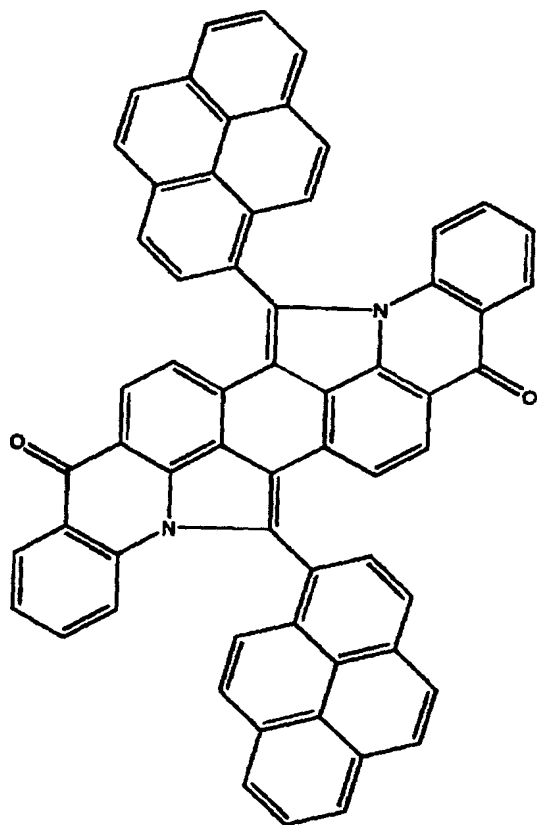
【0033】

【化12】



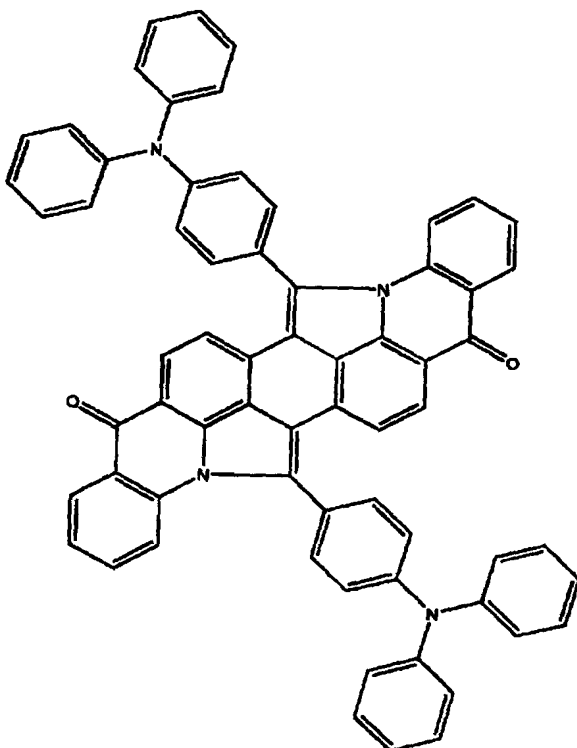
9

【化13】



【0035】

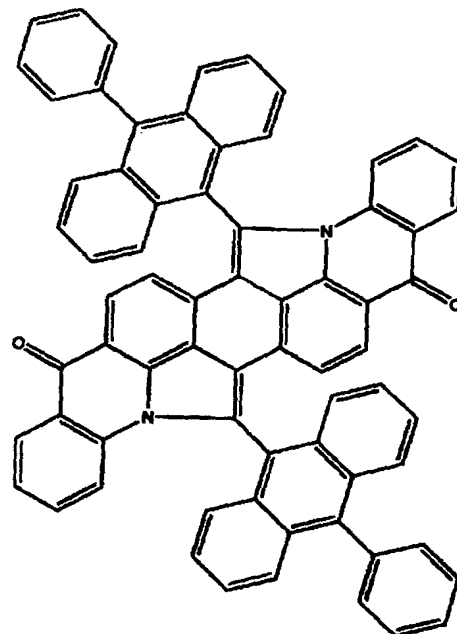
【化14】



【0036】

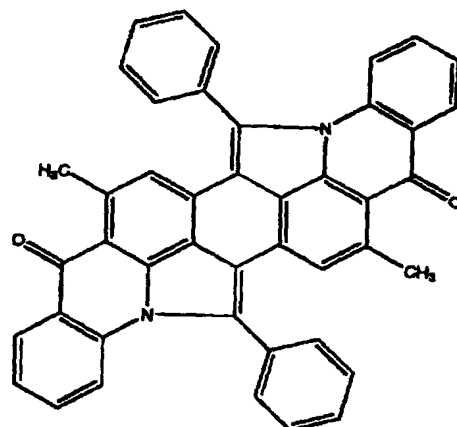
【化15】

10



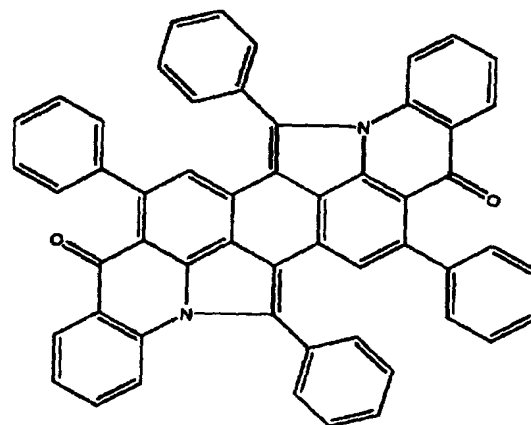
【0037】

20 【化16】



【0038】

【化17】



【0039】なお、上記化合物（化9～化15）は、それぞれ対応する塩化メチル化合物と反応させることで合成することができる。また、上記化合物（化16）は、

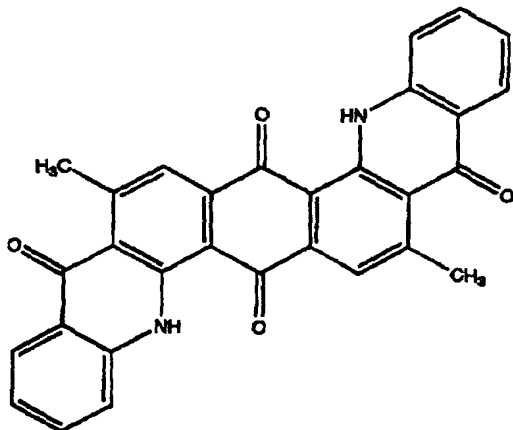
50 下記化学式（化18）の構造式で示す化合物を出発材料

11

として上記化合物（化9～化15）と同様の反応で合成できる。さらに、上記化合物（化17）についても、下記化学式（化19）の構造式で示す化合物を出発材料として上記化合物（化9～化15）と同様の反応で合成できる。

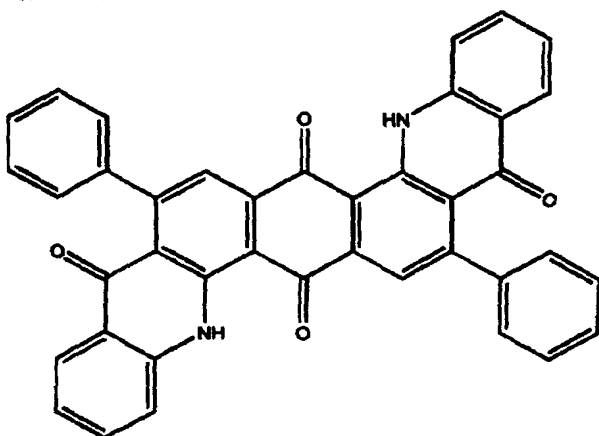
【0040】

【化18】



【0041】

【化19】



【0042】

【実施例】（実施例1）…化合物（化7）を発光層に使用した有機EL素子

ガラスからなる基板2の上にITOをストライプ状にパターン形成（パターン幅2mm）して陽極3を形成し、このITO付き基板2をアセトン等で湿式洗浄して乾燥する。その後、ITO付き基板2を蒸着装置にセットし、チャンバー内を $10^{-5}$  torrの真空にする。続いて、ITO付き基板2の陽極3の上にマスクを介して $10\text{mm}^2$ 角にホール注入層4aとしてのCuPcを20nmの膜厚で蒸着する。さらにCuPcの上にホール輸送層4bとしての $\alpha$ -NPDを60nmの膜厚で蒸着する。そして、 $\alpha$ -NPDの上に前記化学式（化7）で示す構造式からなる化合物とAlq<sub>3</sub>を共蒸着する。

【0043】このとき、化合物（化7）はAlq<sub>3</sub>に対して0.5mol%とする。そして、全体の膜厚が40nmからなる発光層4cとした。さらに発光層4cの上

12

に電子輸送層4dとしてのAlq<sub>3</sub>を20nmの膜厚で蒸着する。その後、マスクを介して0.5nmの膜厚でストライプ状（パターン幅2mm）に電子注入層5としてのLiFを蒸着し、LiFの上に陰極6としてのAlを膜厚120nmで蒸着する。

【0044】そして、上記のように構成された素子の陽極3側にプラス、陰極6側にマイナスの直流電圧を印加したところ、この素子から535nmにピークを持つ緑色のELスペクトルが得られた。また、駆動寿命も改善された。

【0045】（実施例2）…化合物（化14）をホール輸送層に使用した有機EL素子

ガラスからなる基板2の上にITOをストライプ状にパターン形成（パターン幅2mm）して陽極3を形成し、このITO付き基板2をアセトン等で湿式洗浄して乾燥する。その後、ITO付き基板2を蒸着装置にセットし、チャンバー内を $10^{-5}$  torrの真空にする。続いて、ITO付き基板2の陽極3の上にマスクを介して $10\text{mm}^2$ 角にホール注入層4aとしての前記化学式（化14）で示す構造式からなる化合物を20nmの膜厚で蒸着する。さらに化合物（化14）の上にホール輸送層4bとしての $\alpha$ -NPDを60nmの膜厚で蒸着する。そして、 $\alpha$ -NPDの上に発光層4cとしてのAlq<sub>3</sub>を40nmの膜厚で蒸着する。その後、マスクを介して0.5nmの膜厚でストライプ状（パターン幅2mm）に電子注入層5としてのLiFを蒸着し、LiFの上に陰極6としてのAlを膜厚120nmで蒸着する。

【0046】そして、上記のように構成された素子の陽極3側にプラス、陰極6側にマイナスの直流電圧を印加したところ、この素子から520nmにピークを持つ緑色のELスペクトルが得られた。また、駆動寿命も改善された。

【0047】ところで、上記実施例では、ホスト材料のAlq<sub>3</sub>に化合物（化7）を発光材料としてドーピングした場合と、化合物（化14）をホール注入層とした場合について説明したが、前記化学式（化1）の具体的構造を示す下記の化合物（化7、化9～化17）は、ホスト材料にドーピングしたり、ホール注入層として用いることができる。

【0048】このように、前記化学式（化1）の具体的構造を示す化合物（化7、化9～化17）の有機化合物を用いた有機EL素子によれば、ホスト材料に添加されるドーパントとして用いた場合、従来のキナクリドンのような水素結合による凝集が生じ難くなり、素子寿命の改善が期待できる。

【0049】また、上記化合物（化7、化9～化17）は、蛍光の量子収率が高いため、高輝度、高効率で、長期に渡り良好な発光性能を持続する有機EL素子の作製が可能である。

【0050】



【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明の有機EL素子によれば、水素結合による凝集が起こりにくく、従来に比べて寿命の改善を図ることができる。

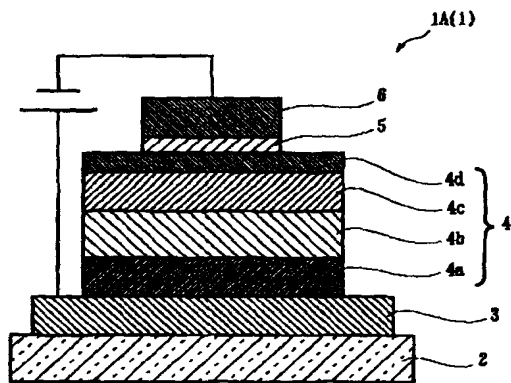
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による有機EL素子の構造を示す図

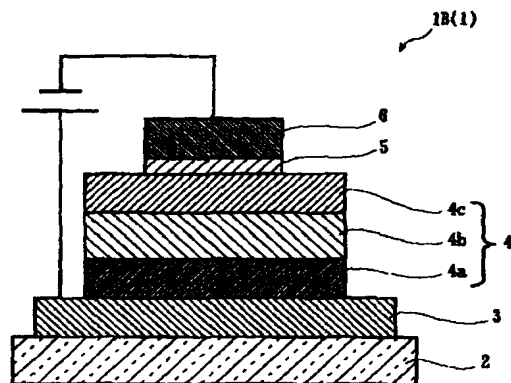
【図2】ホスト材料であるAlq<sub>3</sub>のELスペクトルを示す図

【図3】本発明による有機EL素子の他の構造を示す図

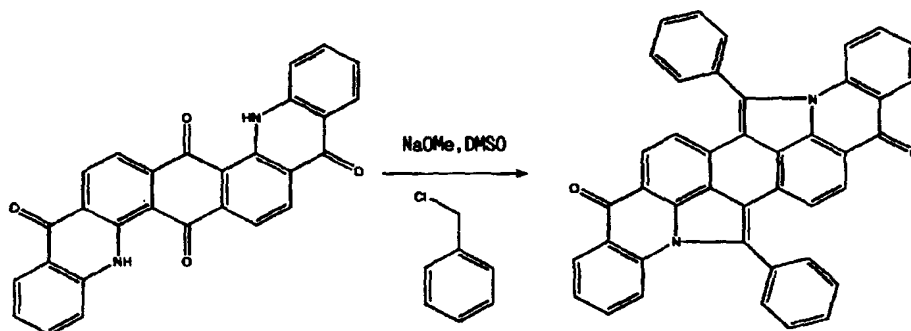
【図1】



【図3】



【図4】



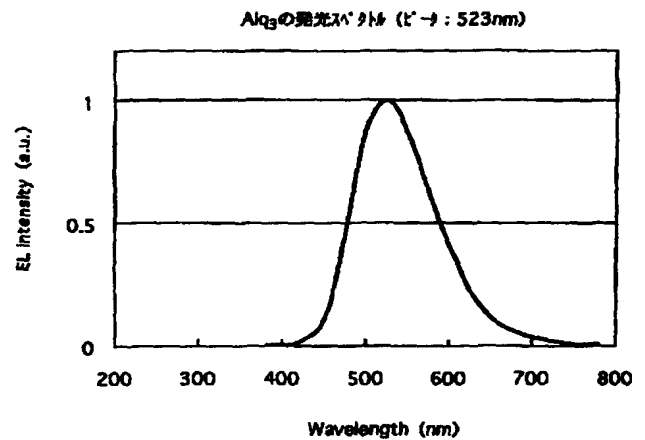
【図4】化合物(化7)の合成方法における反応式を示す図

【図5】従来の有機EL素子の構造を示す図

【符号の説明】

1…有機EL素子、2…基板、3…陽極、4…有機層、4a…ホール注入層、4b…ホール輸送層、4c…発光層、4d…電子輸送層、5…電子注入層、6…陰極。

【図2】



【図5】

